

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Tomoyasu Aoshima

Application No.: Not Yet Assigned

Confirmation No.:

Filed: Concurrently Herewith

Art Unit: N/A

For: ANISOTROPIC WET ETCHING OF
SILICON

Examiner: Not Yet Assigned

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

U.S. Patent and Trademark Office
2011 South Clark Place
Customer Window, Mail Stop Patent Application
Crystal Plaza Two, Lobby, Room 1B03
Arlington, VA 22202

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. §119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Japan	2003-032196	February 10, 2003

Application No.: Not Yet Assigned

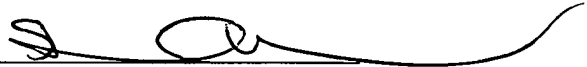
Docket No.: T2171.0214

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Dated: February 9, 2004

Respectfully submitted,

By



Steven I. Weisburd

Registration No.: 27,409

DICKSTEIN SHAPIRO MORIN &
OSHINSKY LLP

1177 Avenue of the Americas

41st Floor

New York, New York 10036-2714

(212) 835-1400

Attorney for Applicant

SIW/da

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 2月10日
Date of Application:

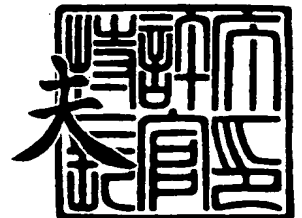
出願番号 特願2003-032196
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-032196]

出願人 ヤマハ株式会社
Applicant(s):

2003年 9月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3078690

【書類名】 特許願

【整理番号】 C-30486

【提出日】 平成15年 2月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23F 1/24

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県浜松市中沢町 1 0 番 1 号ヤマハ株式会社内

 【氏名】 青島 知保

【特許出願人】

 【識別番号】 000004075

 【氏名又は名称】 ヤマハ株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100075074

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 伊沢 敏昭

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 063005

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書
【発明の名称】 ウェットエッチング方法
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコン基板の一方の主面に酸化シリコン膜を介して窒化シリコン膜を形成する工程であって、前記酸化シリコン膜の厚さ T_O 及び前記窒化シリコン膜の厚さ T_N を膜厚比 T_O/T_N が 1.25 以上となるように設定するものと、

前記酸化シリコン膜及び前記窒化シリコン膜の積層を選択的にエッチングして該積層の残存部からなるエッチングマスクを形成する工程と、

前記エッチングマスクを用い且つアルカリエッチング液を用いて前記シリコン基板を選択的に且つ異方的にエッチングする工程とを含むウェットエッチング方法。

【請求項 2】 前記膜厚比 T_O/T_N を 1.60～3.21 の範囲内の値に設定することを特徴とする請求項 1 記載のウェットエッチング方法。

【請求項 3】

シリコン基板の一方の主面に酸化シリコン膜を介して窒化シリコン膜を形成する工程と、

前記酸化シリコン膜及び前記窒化シリコン膜の積層を選択的にエッチングして該積層の一部にマスク開口部を形成し、前記積層の残存部からなるエッチングマスクを形成する工程と、

前記エッチングマスクを形成する前又は形成した後、前記マスク開口部に加わる膜応力を緩和するための膜応力緩和溝を前記窒化シリコン膜の一部に形成する工程と、

前記エッチングマスクを用い且つアルカリエッチング液を用いて前記シリコン基板を選択的に且つ異方的にエッチングする工程とを含むウェットエッチング方法。

【請求項 4】 前記膜応力緩和溝を前記マスク開口部を取囲むように 1 又は複数形成することを特徴とする請求項 4 記載のウェットエッチング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、アルカリエッチング液を用いてシリコン基板を選択的に且つ異方的にエッチングするウェットエッチング方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、この種のウェットエッチング方法において、アルカリエッチング液の浸透を防ぐ目的で、酸化シリコン膜に窒化シリコン膜を重ねた積層（以下、窒化シリコン／酸化シリコン積層と称する）をエッチングマスクとして用いることが知られている（例えば、特許文献1参照）。

【0003】

【特許文献1】

特開2000-114248号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上記した従来技術によると、エッチングマスクとしての窒化シリコン／酸化シリコン積層に矩形状のマスク開口部を設けてウェットエッチングを行なった場合、エッチングされるシリコン領域が矩形状にならなかったり、窒化シリコン／酸化シリコン積層に亀裂が生じたりすることが発明者の研究により判明した。

【0005】

図9, 10は、発明者の研究に係るシリコンウェットエッチング方法に示すものである。

【0006】

図9の工程では、単結晶シリコンからなるシリコン基板1の一方の主面にエッチングマスク5を形成する。基板1の他方の主面には、エッチングストッパ膜2が形成されている。エッチングマスク5を形成する際には、基板表面に熱酸化法により酸化シリコン膜3を形成した後、酸化シリコン膜3に重ねてCVD（ケミカル・ベーパー・デポジション）法により窒化シリコン膜4を形成する。そして、膜3, 4からなる窒化シリコン／酸化シリコン積層に選択的ドライエッチング

処理を施して矩形状のマスク開口部 4 A を形成し、窒化シリコン／酸化シリコン積層の残存部からなるエッチングマスク 5 を形成する。

【0007】

図 10 の工程では、マスク開口部 4 A を有するエッチングマスク 5 を用い且つ TMAH (テトラ・メチル・アンモニウム・ハイドロキシサイド) 等のアルカリエッチング液を用いて基板 1 をエッチングストッパ膜 2 に達するまで選択的に且つ異方的にエッチングして基板開口部 1 A を形成する。

【0008】

図 11 は、図 10 の基板 1 を上面から見た図であり、図 11 の X-X' 線断面が図 10 の断面に相当する。エッチングマスク 5 において膜応力によりマスク開口部 4 A の開口内壁部 4 a が内方に湾曲したり、膜応力が基板 1 に作用したりするため、基板開口部 1 A の開口内壁部 1 a が内方に湾曲して矩形状とならない形状異常 B が生ずる。膜応力が強い場合には、エッチングマスク 5 (特に窒化シリコン膜 4) に亀裂が走る亀裂異常 A が生ずる。

【0009】

この発明の目的は、上記したような異常 A, B の発生を防止することができる新規なウェットエッチング方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

この発明に係る第 1 のウェットエッチング方法は、

シリコン基板の一方の主面に酸化シリコン膜を介して窒化シリコン膜を形成する工程であって、前記酸化シリコン膜の厚さ T_O 及び前記窒化シリコン膜の厚さ T_N を膜厚比 T_O/T_N が 1.25 以上となるように設定するものと、

前記酸化シリコン膜及び前記窒化シリコン膜の積層を選択的にエッチングして該積層の残存部からなるエッチングマスクを形成する工程と、

前記エッチングマスクを用い且つアルカリエッチング液を用いて前記シリコン基板を選択的に且つ異方的にエッチングする工程とを含むものである。

【0011】

第1のウェットエッチング方法によれば、エッチングマスクを構成する窒化シリコン／酸化シリコン積層において、酸化シリコン膜の厚さ T_O 及び窒化シリコン膜の厚さ T_N を膜厚比 T_O/T_N が1.25以上となるように設定したので、積層全体の膜応力のバランスが良好となり、上記したような形状異常や亀裂異常を防止することができる。膜厚比 T_O/T_N を1.60～3.21の範囲内の値に設定するのが実用上好ましい。

【0012】

この発明に係る第2のウェットエッチング方法は、

シリコン基板の一方の主面に酸化シリコン膜を介して窒化シリコン膜を形成する工程と、

前記酸化シリコン膜及び前記窒化シリコン膜の積層を選択的にエッチングして該積層の一部にマスク開口部を形成し、前記積層の残存部からなるエッチングマスクを形成する工程と、

前記エッチングマスクを形成する前又は形成した後、前記マスク開口部に加わる膜応力を緩和するための膜応力緩和溝を前記窒化シリコン膜の一部に形成する工程と、

前記エッチングマスクを用い且つアルカリエッチング液を用いて前記シリコン基板を選択的に且つ異方的にエッチングする工程とを含むものである。

【0013】

第2のウェットエッチング方法によれば、エッチングマスクを構成する窒化シリコン／酸化シリコン積層において、窒化シリコン膜の一部に膜応力緩和溝を設けたので、マスク開口部やシリコン基板に加わる膜応力が緩和され、上記したような形状異常や亀裂異常を防止することができる。膜応力緩和溝は、マスク開口部を取囲むように1又は複数形成するのが実用上好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】

図1～4は、この発明の一実施形態に係るウェットエッチング方法を示すものである。

【0015】

図1の工程では、単結晶シリコンからなるシリコン基板10の一方の主面に酸化シリコン (SiO_2) 膜14及び窒化シリコン (SiN) 膜16の積層からなるエッチングマスク材層を形成する。基板10の他方の主面には、例えば SiN 等のエッチングストッパ膜12が形成されている。

【0016】

エッチングマスク材層を形成する際には、例えば熱酸化法により SiO_2 膜14を形成した後、 SiO_2 膜14の上に減圧CVD法により SiN 膜16を形成する。 SiO_2 膜14を形成するための熱酸化処理において、処理条件は、一例として、

ガス流量: $\text{N}_2/\text{O}_2 = 18/10$ [l/min]

基板温度: 1025 [°C]

とすることができる。また、 SiN 膜16を形成するための減圧CVD処理において、処理条件は、一例として、

ガス流量: $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ (又は $\text{NH}_3 + \text{N}_2$) = 0.05~6 / 0.5~6 [l/min]

反応室内圧力: 60 [Pa]

基板温度: 700~800 [°C]

とすることができる。

【0017】

図2の工程では、レジスト層18をマスクとする選択的ドライエッチング処理により SiN 膜16の一部に図5に示すような平面パターンで膜応力緩和溝16Aを形成する。図5に示す溝16Aの平面パターンは、約半分のパターンを示したもので、全体としては、所定の矩形領域を取囲むパターンになっている。

【0018】

ドライエッチング処理において、平行平板型プラズマエッチング方式を用いた場合、処理条件は、一例として、

使用ガス: SF_6/He

反応室内圧力: 0.50 [Torr] 付近

とすることができる。また、ダウフロー方式を用いた場合には、処理条件は、一例として、

使用ガス: SF_6/He

反応室内圧力: 0.20 [Torr] 付近

とすることができる。ドライエッチング処理の後は、レジスト層 18 を周知の方法により除去する。

【0019】

図3の工程では、レジスト層 20 をマスクとする選択的ドライエッチング処理により SiO_2 膜 14 及び SiN 膜 16 の積層（窒化シリコン／酸化シリコン積層）の一部に図5に示すような矩形状の平面パターンでマスク開口部 22 を形成し、膜 14, 16 の積層の残存部をエッチングマスク 24 として残す。マスク開口部 22 は、所望のダイアフラムに対応したもので、一例として溝 16A で取囲まれた矩形領域内に該矩形領域と 4 辺が平行になるように配置される。

【0020】

ドライエッチング処理において、平行平板型プラズマエッチング方式を用いた場合、処理条件は、一例として、

使用ガス: CF_4/O_2

反応室内圧力: 1.0 [Torr] 付近

とすることができる。また、マグネトロン型 RIE（反応性イオンエッチング）方式を用いた場合、処理条件は、一例として、

使用ガス: $\text{CF}_4/\text{CHF}_3/\text{N}_2$

反応室内圧力: 0.25 [Torr] 付近

とすることができる。さらに、狭電極 RIE 方式を用いた場合、処理条件は、一例として、

使用ガス: $\text{CF}_4/\text{CHF}_3/\text{He}$

反応室内圧力: 0.15 [Torr] 付近

とすることができる。ドライエッチング処理の後は、周知の方法によりレジスト層 20 を除去する。なお、図3の選択的ドライエッチング処理は、図2の選択的ドライエッチング処理の前に行なうようにしてもよい。

【0021】

図4の工程では、エッチングマスク24を用い且つアルカリエッチング液を用いて基板10を選択的に且つ異方的にエッチングして基板開口部10Aを形成する。基板開口部10Aは、エッチングストッパ膜12に達するように形成してもよいし、あるいは破線10Sで示すようにエッチングストッパ膜12上に所定の厚さのシリコン領域を残すように形成してもよい。

【0022】

アルカリエッチング液としては、TMAH又はKOH（水酸化カリウム）を用いることができ、いずれも濃度は25 [%] 前後、液温は90 [℃] 前後とすることができる。濃度が高くなると、シリコンのエッチング面の荒れが大きくなるので、濃度は若干薄い方が好ましい。しかし、濃度が薄くなるすぎると、エッチングレートが低下し、処理時間が長くなる。

【0023】

次の表1は、図4の工程においてエッチング液として濃度22 [%]、液温90 [℃] のTMAHを用いて15時間のウェットエッチングを行なったときの各サンプル毎の異常A、B（図11参照）の有無を示すものである。

【0024】

【表 1】

サンプル 番号	SiN膜の厚さ T_N [nm]	SiO ₂ 膜の厚さ T_O [nm]	合計厚さ $T=T_O+T_N$	膜厚比 $R=T_O/T_N$	異常A なし	異常B なし
1	280	50	330	0.17	○	×
2	280	200	480	0.71	○	△
3	280	350	630	1.25	○	○
4	310	350	660	1.12	×	△
5	200	450	650	2.25	○	○
6	280	450	630	1.60	○	○
7	310	450	760	1.45	△	○
8	170	450	620	2.64	○	○
9	140	450	590	3.21	○	○

表 1 においては、各サンプル毎に SiN 膜 16 の厚さ T_N [nm]、SiO₂ 膜 14 の厚さ T_O [nm]、合計厚さ $T=T_O+T_N$ 、膜厚比 $R=T_O/T_N$ が示されている。また、○印は異常なしを、×印は異常ありを、△印は製品の性能に影響しない程度の若干の異常ありをそれぞれ示す。

【0025】

表 1 によれば、膜厚比 R としては、1.25 以上が必要であり、これより小さいと不具合が必ず発生することがわかる。 $R=1.45$ では、異常 A が若干認められるものの、製品の性能上は問題がなく、実用可能である。 $R=1.60\sim 3$

． 21 の範囲では、不良や不具合が認められない。R が 3.21 より大きくなると、SiO₂ 膜 14 の形成時間が長くなり、コスト上で不利となる。従って、1.25（好ましくは 1.60） $\leq R \leq 3.21$ の範囲内で R を設定するのが望ましい。

【0026】

SiO₂ 膜 14 の厚さ T_O については、T_O が小さいと、T_N が一定ならば、R が小さくなり、好ましくない。また、T_O が小さいと、基板 10 への応力緩和が十分でなく、異常 B の発生を招く。T_O が大きいと、成膜時間が長くなり、コスト上で不利となる。従って、350 [nm] $\leq T_O \leq 450$ [nm] の範囲内で T_O を設定するのが望ましい。

【0027】

SiN 膜 16 の厚さ T_N については、T_N が 300 [nm] より大きいと、異常 A が発生しやすいので、薄い方が好ましい。T_N が 140 [nm] より小さいと、SiO₂ 膜 14 も薄くする必要があると、問題発生の可能性が高くなると推測される。従って、140 [nm] $\leq T_N \leq 300$ [nm] の範囲内で T_N を設定するのが好ましく、生産性やコストも考慮すると、170 [nm] $\leq T_N \leq 280$ [nm] の範囲内で T_N を設定するのが好ましい。

【0028】

図 4, 5 には、異常 A, B が発生しなかった場合の基板開口部 10 A 及びエッチングマスク 24 を示す。SiN 膜 16 には、亀裂異常 A が発生していない。また、マスク開口部 22 の開口内壁部 22 a や基板開口部 10 A の開口内壁部 10 a についても、内方に湾曲する形状異常 B が発生していない。

【0029】

上記した実施形態において、基板開口部 10 A の面積が小さいときは、膜応力のバランスが良好であるため、膜応力緩和溝 16 A を省略することができる。すなわち、図 1 の工程の後、図 2 の工程を省略して図 3 の工程に移ることができる。この場合は、SiO₂ 膜 14 の厚さ T_O と SiN 膜 16 の厚さ T_N との比 T_O / T_N が 1.25 以上となるように SiO₂ 膜 14 及び SiN 膜 16 の厚さを設定することで異常 A, B を防止することになる。

【0030】

図6～8は、膜応力緩和溝の第1～第3の変形例を示すものである。これらの図において、図1～5と同様の部分には同様の符号を付して詳細な説明を省略する。

【0031】

図6の例は、スクライプ領域26に取囲まれた矩形状のシリコン領域において基板開口部10Aを取囲むように且つ基板開口部10Aと4辺が非平行となるように矩形状の膜応力緩和溝16AをSiN膜16に形成したものである。溝16Aの幅Wは、10 [μ m]以上とし、基板開口部10Aの1つの角部と溝16Aの一辺との間の間隔Dは、100 [μ m]以上とすることができる。

【0032】

図7の例は、基板開口部10Aを取囲むように円環状の膜応力緩和溝16Aを形成したものである。また、図8の例は、基板開口部10Aを取囲むように且つ基板開口部10Aの4つの角部にそれぞれ対応して4つの膜応力緩和溝16A～16Dを形成したものである。

【0033】

図6～8のいずれの例においても、基板開口部10Aの4つの角部の近傍には膜応力緩和溝が存在するので、角部への膜応力の集中を抑制することができる。

【0034】**【発明の効果】**

以上のように、この発明によれば、アルカリエッチング液を用いてシリコン基板を選択的に且つ異方的にエッチングする際に、エッチングマスクを構成する窒化シリコン／酸化シリコン積層において、酸化シリコン膜の厚さ T_O 及び窒化シリコン膜の厚さ T_N を膜厚比 T_O/T_N が1.25以上となるように設定したり、窒化シリコン膜の一部に膜応力緩和溝を設けたりしたので、膜応力に起因してエッチング形状が悪化したり、エッチングマスクに亀裂が生じたりするのを防止できる効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明の一実施形態に係るウェットエッチング方法におけるエ

エッチングマスク材層形成工程を示す断面図である。

【図 2】 図 1 の工程に続く膜応力緩和溝形成工程を示す断面図である。

【図 3】 図 2 の工程に続くエッチングマスク形成工程を示す断面図である

。

【図 4】 図 3 の工程に続くエッチング工程を示す断面図である。

【図 5】 図 4 の基板の上面図である。

【図 6】 膜応力緩和溝の第 1 の変形例を示す上面図である。

【図 7】 膜応力緩和溝の第 2 の変形例を示す上面図である。

【図 8】 膜応力緩和溝の第 3 の変形例を示す上面図である。

【図 9】 発明者の研究に係るウェットエッチング方法におけるエッチングマスク形成工程を示す断面図である。

【図 10】 図 9 の工程に続くエッチング工程を示す断面図である。

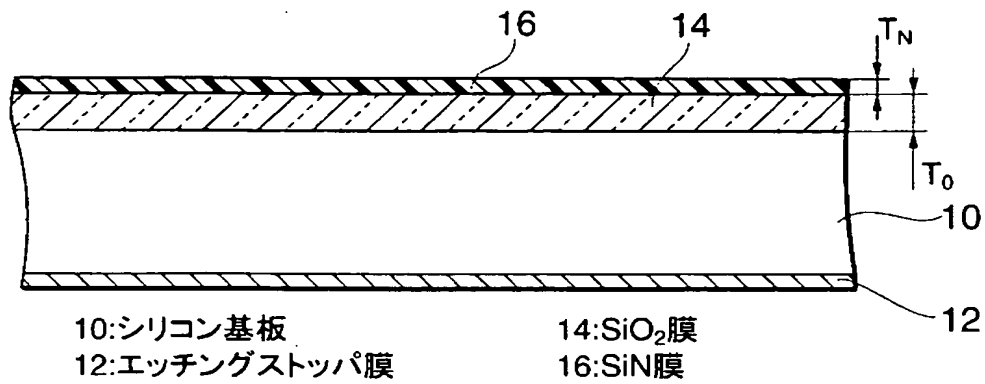
【図 11】 図 10 の基板の上面図である。

【符号の説明】

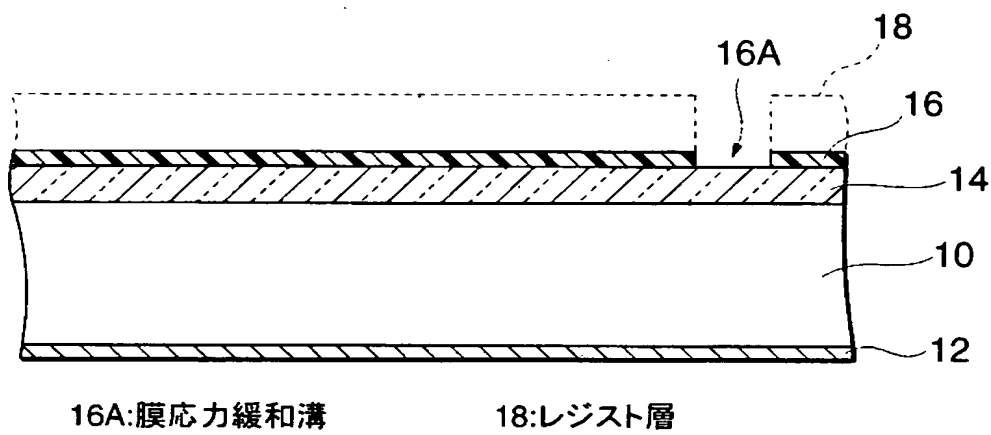
10：シリコン基板、10A：基板開口部、10a：開口内壁部、12：エッチングストップ膜、14：SiO₂膜、16：SiN膜、16A～16D：膜応力緩和溝、18，20：レジスト層、22：マスク開口部、24：エッチングマスク。

【書類名】 図面

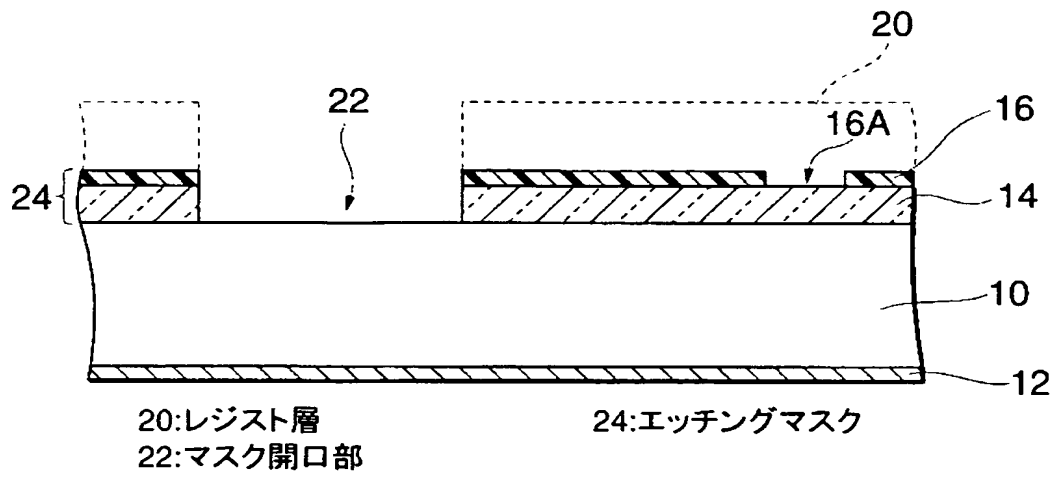
【図 1】



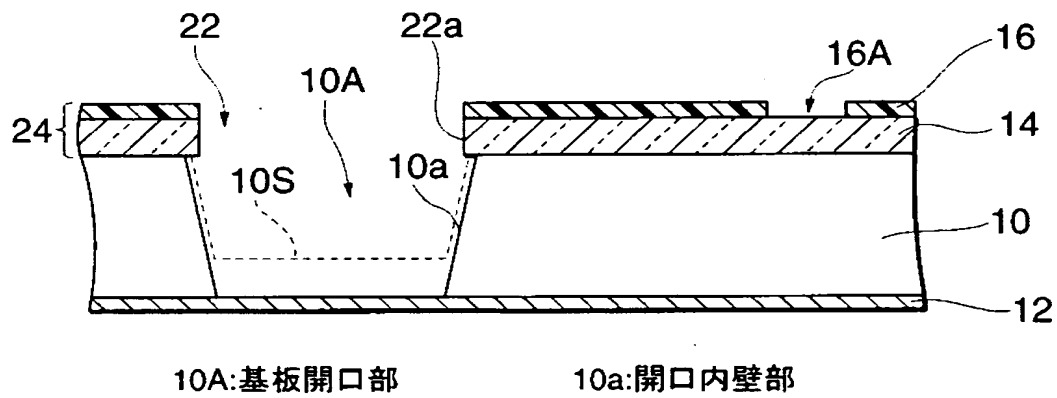
【図 2】



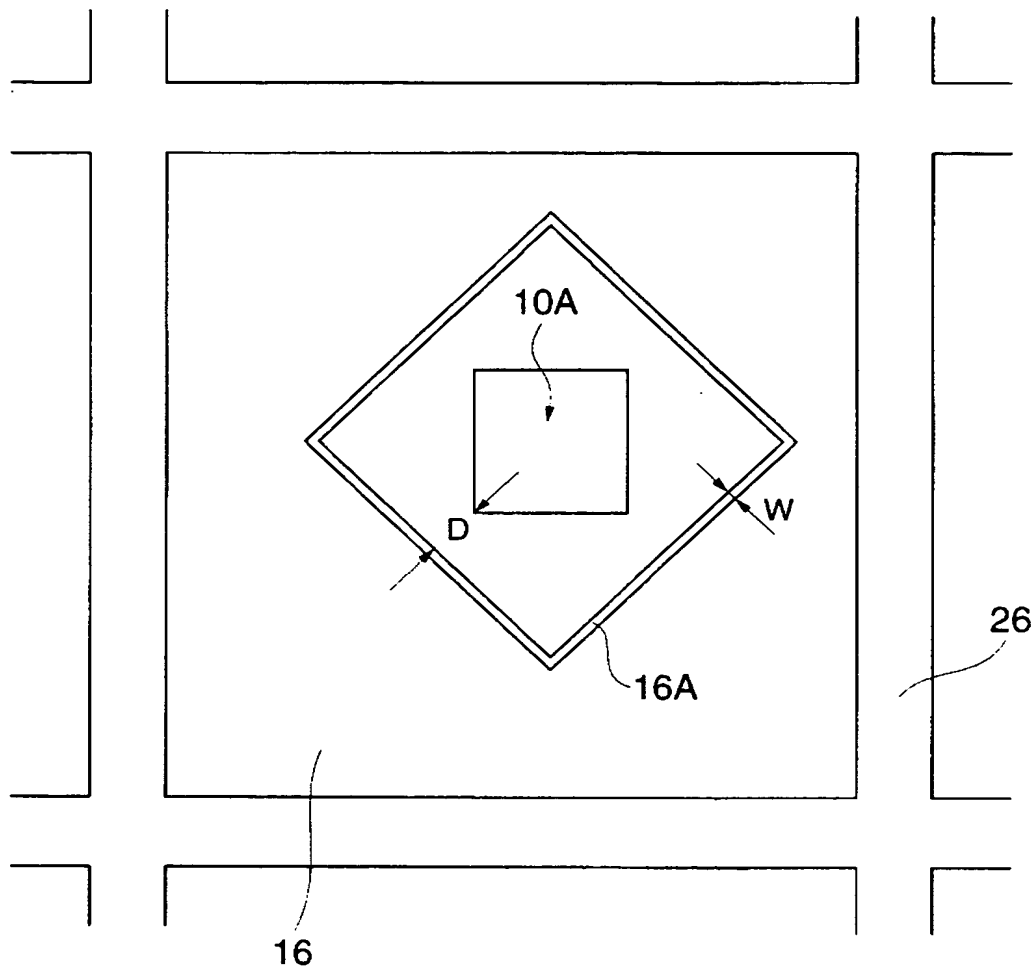
【図 3】



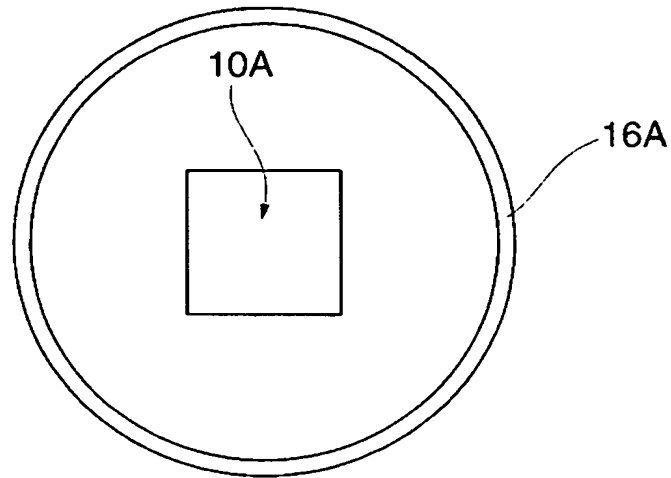
【図 4】



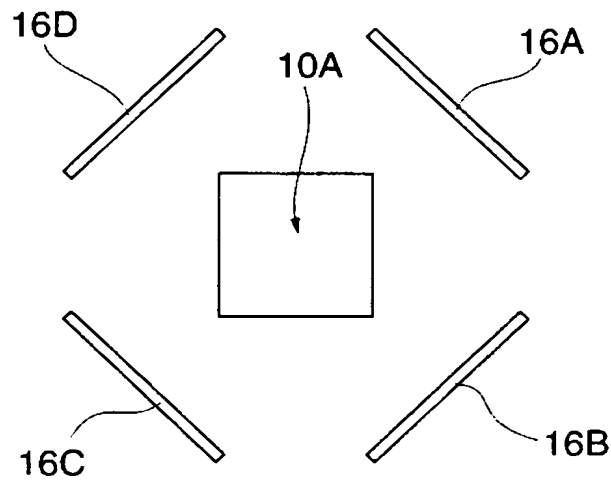
【図 6】



【図 7】

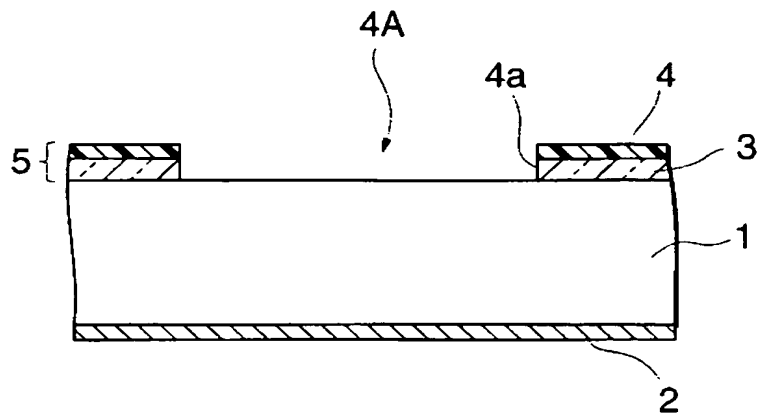


【図 8】

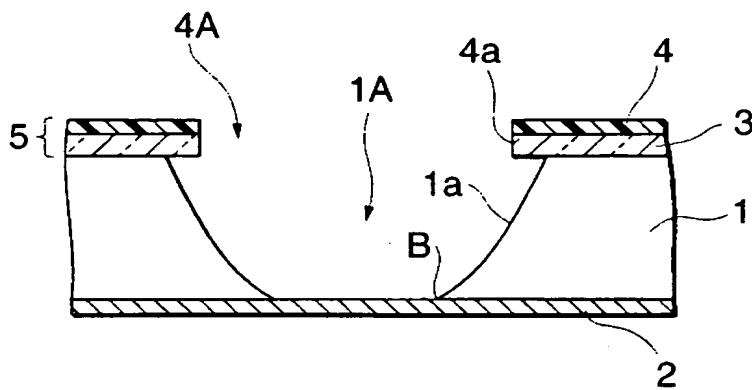


16B~16D:応力緩和溝

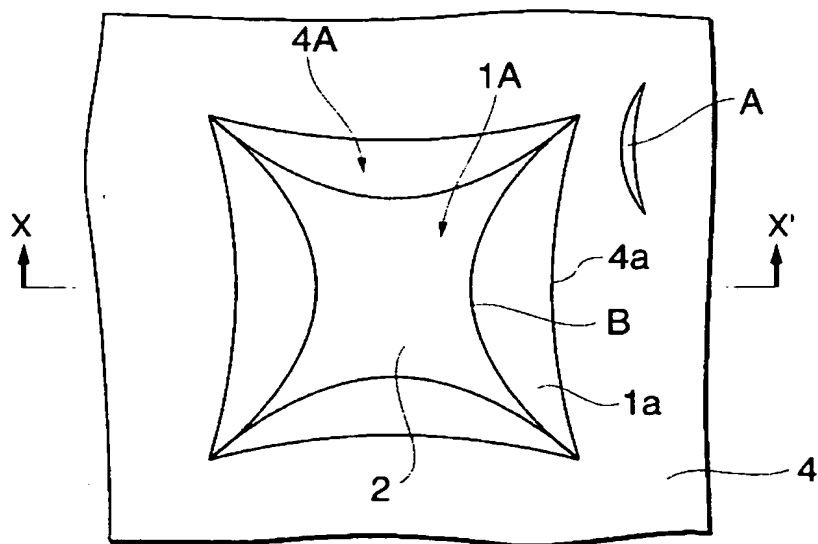
【図 9】



【図 10】



【図 11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シリコン基板を選択的に且つ異方的にウェットエッチングする際にエッチング形状の悪化やエッチングマスクの亀裂を防ぐ。

【解決手段】 シリコン基板 10 の一方の主面に酸化シリコン膜 14 を熱酸化法により形成した後、膜 14 の上に窒化シリコン膜 16 を CVD 法により形成する。膜 14、16 の積層を選択的にドライエッチングしてマスク開口部 22 を形成し、該積層の残存部をエッチングマスク 24 として残す。マスク 24 を用い且つ TMAH 等のアルカリエッチング液を用いて基板 10 を選択的に且つ異方的にエッチングして基板開口部 10A を形成する。膜 14 の厚さ／膜 16 の厚さの比を 1.25 以上（好ましくは、1.60 以上）にすることで開口内壁部 10a のエッチング形状が悪化したり、エッチングマスク 24 に亀裂が生じたりするのを防げる。膜 16 には、マスク開口部 22 に加わる膜応力を緩和するための溝 16A を設けてもよい。

【選択図】 図 4

特願 2 0 0 3 - 0 3 2 1 9 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 0 7 5]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

静岡県浜松市中沢町 1 0 番 1 号

氏 名

ヤマハ株式会社